

**BEST AVAILABLE COPY**  
**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM**  
**GEBIET DES PATENTWESENS**



**PCT**

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT ÜBER DIE**  
**PATENTIERBARKEIT**

REC'D 02 SEP 2005

WIP

(Kapitel II des Vertrags über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>0000054461</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> <div style="text-align: right;">siehe Formblatt PCT/PEA/416</div>	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP2004/003848</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>13.04.2004</b>	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>15.04.2003</b>
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK <b>C08F6/00</b>		
Anmelder <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al</b>		
<p>1. Bei diesem Bericht handelt es sich um den internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, der von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde nach Artikel 35 erstellt wurde und dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt wird.</p> <p>2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.</p> <p>3. Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; diese umfassen</p> <p style="margin-left: 20px;">a. <input checked="" type="checkbox"/> (an den Anmelder und das Internationale Büro gesandt) insgesamt 4 Blätter; dabei handelt es sich um</p> <p style="margin-left: 40px;"><input checked="" type="checkbox"/> Blätter mit der Beschreibung, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit Berichtigungen, denen die Behörde zugestimmt hat (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsvorschriften).</p> <p style="margin-left: 40px;"><input type="checkbox"/> Blätter, die frühere Blätter ersetzen, die aber aus den in Feld Nr. 1, Punkt 4 und im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde eine Änderung enthalten, die über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgeht.</p> <p style="margin-left: 20px;">b. <input type="checkbox"/> (nur an das Internationale Büro gesandt) insgesamt (bitte Art und Anzahl der/des elektronischen Datenträger(s) angeben), der/die ein Sequenzprotokoll und/oder die dazugehörigen Tabellen enthält/enthalten, nur in computerlesbarer Form, wie im Zusatzfeld betreffend das Sequenzprotokoll angegeben (siehe Abschnitt 802 der Verwaltungsvorschriften).</p>		
<p>4. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Feld Nr. I Grundlage des Bescheids</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. II Priorität</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. III Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. IV Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. VI Bestimmte angeführte Unterlagen</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. VII Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. VIII Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung</p>		
Datum der Einreichung des Antrags  <b>01.12.2004</b>	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  <b>21.07.2005</b>	
Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde   <b>Europäisches Patentamt</b> <b>D-80298 München</b> <b>Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d</b> <b>Fax: +49 89 2399 - 4465</b>	Bevollmächtigter Bediensteter  <b>Gold, J</b> <b>Tel. +49 89 2399-8413</b> 	

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/003848

## Formblatt PCT/IPEA/409 (Januar 2004)

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT  
ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT**

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/003848

---

**Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Artikel 35 (2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

---

- |                                |                    |
|--------------------------------|--------------------|
| 1. Feststellung                |                    |
| Neuheit (N)                    | Ja: Ansprüche 1-8  |
|                                | Nein: Ansprüche    |
| Erfinderische Tätigkeit (IS)   | Ja: Ansprüche 1-8  |
|                                | Nein: Ansprüche    |
| Gewerbliche Anwendbarkeit (IA) | Ja: Ansprüche: 1-8 |
|                                | Nein: Ansprüche:   |

2. Unterlagen und Erklärungen (Regel 70.7):

**siehe Beiblatt**

**Re Item I**

**Grundlage des Berichts**

1. Änderungen - Regel 70(2)(a) PCT  
Die von der Anmelderin durchgeführten Änderungen in der Beschreibung (Anpassung der Beschreibung und Würdigung des Dokuments D3) und in Anspruch 1 (Spezifizierung des Methylketons) gehen nicht über den Offenbarungsgehalt der ursprünglich eingereichten Internationalen Anmeldung hinaus.

**Re Item V**

**Begründete Stellungnahme gemäß Regel 70 PCT mit Bezug auf Neuheit, erfinderische Tätigkeit oder gewerbliche Anwendbarkeit; Zitate und Ausführungen zur Stütze dieser Stellungnahme.**

2. Das folgende Dokument wird zitiert:  
D3: DE 38 34 734 A (BASF AG) 19. April 1990 (1990-04-19)
3. Neuheit  
Neuheit der geänderten Ansprüche 1-8 ist im Sinne von Artikel 33(2) PCT gegenüber dem nächsten Stand der Technik D3 gegeben. D3 beschreibt zwar Verfahren zur Reduzierung der Restmonomerenmenge in wässrigen Polymerdispersionen durch Nachbehandlung mit Initiatorsystemen, die neben Eisen- und Vanadiumsalzen noch ein Redoxsystem bestehend aus einem Oxidations- und einem Reduktionsmittel enthalten (D3: S 2/Z 60 - S 3/Z 10). Aceton und Salze der Peroxidschwefelsäure finden sich lediglich in einer Liste für optionale Oxidations- und Reduktionsmittel, die zusätzlich zu obigen Oxidations- und Reduktionsmitteln eingesetzt werden können und somit nicht zwingend vorhanden sein müssen. Demnach wären mehrere Auswahlen nötig ((1.) Zugabe eines zusätzlichen Oxidationsmittels; (2.) Auswahl anorganischer Persulfatsalze als zusätzliches Oxidationsmittel aus einer Liste von 3 möglichen zusätzlichen Oxidationsmitteln; (3.) Zugabe eines zusätzlichen Reduktionsmittels; (4.) Auswahl von Aceton als zusätzliches Reduktionsmittel aus einer umfangreichen Liste zusätzlicher Reduktionsmittel) nötig (D3: S 3/Z 14-22), um die Neuheit erfolgreich angreifen zu

können. Als Folge davon ist D3 für den Gegenstand der Ansprüche 1-8 nicht neuheitsschädlich.

**4. Erfinderische Tätigkeit**

Der nächste Stand der Technik ist D3. Das zu lösende Problem ist die Bereitstellung eines kostengünstigen und wirksamen Nachbehandlungsverfahrens zur Absenkung des Restmonomergehaltes in wäßrigen Polymermischungen. Die Anmelderin löst dieses Problem mit Hilfe eines Initiatorsystems das Persulfat, Methylketon und optional Metallionen (mit der Fähigkeit in mehreren Wertigkeitsstufen aufzutreten) enthält.

Eine derartige Problemlösung wird weder in D3 allein noch in beliebigen Kombinationen mit D1 und/oder D2 beschrieben.

Die Lehre des Dokumentes D3 führt, in eine andere Richtung: Ausgehend von D3 würde man gemäß obiger Aufgabenstellung (Kostenfaktor) auf den Einsatz eines zusätzlichen Redoxsystems verzichten. Somit wäre der Einsatz von Methylketonen und Salzen der Peroxidischwefelsäure in D3 nicht nahegelegt.

Der Gegenstand der Ansprüche 1-8 beruht somit auf erfinderischer Tätigkeit.

**5. Gewerbliche Anwendbarkeit**

Die gewerbliche Anwendbarkeit der Erfindung gemäß Artikel 33(4) PCT ist im Bereich der Polymernachbehandlung gegeben.

**6. Die vorliegende Anmeldung erfüllt die Erfordernisse des Artikels 33(1) PCT, im Hinblick auf Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit.**

# Verfahren zur Reduzierung der Restmonomerenmenge in wässrigen Polymerdispersionen

## Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reduzierung der Restmonomerenmenge in wässrigen Polymerdispersionen durch chemische Nachbehandlung mit einem speziellen Katalysatorsystem.

10

Wässrige Polymerdispersionen enthalten nach ihrer Herstellung durch radikalisch initiierte Polymerisation oder Copolymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren neben einem Polymer-Feststoffanteil von 30 bis 75 Gew.-% aufgrund der unvollständigen Polymerisation der eingesetzten ethylenisch ungesättigten Monomeren in der radikalischen Hauptpolymerisation, die meist bis zu einem Monomerenumsatz von 95 und

15

bevorzugt von 98 bis 99 Gew.-% geführt wird, noch einen unerwünschten Anteil an nichtpolymerisierten freien ethylenisch ungesättigten Monomeren ("Restmonomere"). Aus meist toxikologischen Gründen fordert der Markt wässrige Polymersysteme mit einem niedrigen Gehalt an Restmonomeren bei gleichbleibenden Verarbeitungs- und Anwendungseigenschaften.

20

Neben nichtchemischen Methoden, wie Inertgas- oder Dampfstrippung, stehen unterschiedlichste chemische Methoden, wie beispielsweise in EP-B 003 957, EP-B 028 348, EP-B 563 726, EP-A 764 699, US-A 4 529 753, DE-A 37 18 520, DE-A 42 32 194, DE-A 195 29 599 beschrieben, zur Absenkung von Restmonomeregehalten wässriger

25

Polymerdispersionen zur Verfügung.

Beispielsweise wird in der DE-A 38 34 734 u. a. die Restmonomerenentfernung mittels eines eisen- und vanadiumsalzhaltigen Redoxinitiatorsystems offenbart. Als Oxidationsmittel werden Acylperoxide, Hydroperoxide sowie Sauerstoff abgebende Mittel ohne Peroxidstruktur und als Reduktionsmittel Sulfinsäuren sowie reduzierende Zucker genannt.

30

Für den Einsatz von Carbonylverbindungen bzw. deren Umsetzungsprodukten in der Nachbehandlung von wässrigen Polymerdispersionen muss von folgendem Stand der

35

Technik ausgegangen werden.

40

Gemäß WO 95/33775 können zur Nachbehandlung von wässrigen Polymerdispersionen Redoxsysteme eingesetzt werden, deren Reduktionsmittel ein Addukt aus Hydrogensulfitanion und einem Keton mit 3 bis 8 C-Atomen und/oder die konjugierte Säure dieses Addukts umfasst. Die Nachbehandlung wird in Anwesenheit von im wässrigen Medium löslichen Metallverbindungen vorgenommen.

## 1a

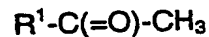
- Die EP-A 767 180 empfiehlt für die Reduktion von Restmonomergehalten ein Redox-Initiatorsystem aus organischen Hydroperoxiden, die nicht oder nur sehr schlecht in Wasser löslich sind und u.a. Addukten aus Aldehyden mit einer C-Kette mit 4 bis 6 C-Atomen und Bisulfiten.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Reduzierung der Restmonomerenmenge in wässrigen Polymerdispersionen durch Nachbehandlung mit einem Initiatorsystem, dadurch gekennzeichnet, dass man die Nachbehandlung der wässrigen Polymerdispersion unter Zugabe eines Initiatorsystems durchführt, das im wesentlichen

a) 0,001 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zur Herstellung der Polymerdispersion verwendeten Gesamtmonomerenmenge eines anorganischen Salzes der Perschwefelsäure,

b) 0,005 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zur Herstellung der Polymerdispersion verwendeten Gesamtmonomerenmenge eines Methylketons der allgemeinen Formel



worin  $R^1$  eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl- oder tert.-Butylgruppe ist, und

c) optional katalytische Mengen eines Metallions, das in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann

umfaßt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das anorganische Salz der Perschwefelsäure ein Natrium-, Kalium und/oder Ammoniumsalz ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man das anorganische Salz der Perschwefelsäure und das Methylketon der wässrigen Polymerdispersion während der Nachbehandlung gleichzeitig über separate Zufüßfe zuführt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hauptmenge der Metallionen der wässrigen Polymerdispersion in der Nachbehandlung vor dem anorganischen Salz der Perschwefelsäure und dem Methylketon zusetzt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtmenge der Metallionen 1 bis 1000 ppm beträgt.



## 12.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Metallionen Eisen-, Kupfer-, Mangan-, Vanadin-, Nickel-, Cobalt-, Titan- Cer-, Chrom- und/oder Silberionen eingesetzt werden.
- 5
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Nachbehandlung in Anwesenheit von Komplexmitteln durchgeführt wird.
- 10
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert der Polymerdispersion während der Nachbehandlung  $\geq 2$  und  $\leq 10$  ist.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**